

УДК 662.741:662.613.4

А. Л. ФИДЧУНОВ

А. А. ЖУРАВСКИЙ, канд. техн. наук

Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН), г. Харьков

## ОЦЕНКА ОБРАЗОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ ОБОГРЕВЕ КОКСОВЫХ ПЕЧЕЙ С ПОМОЩЬЮ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

*Разработана математическая модель, описывающая взаимосвязи химической кинетики и термодинамики процессов, протекающих в отопительном простенке при обогреве коксовых печей. Модель позволяет оценить количество образующихся оксидов азота по «термическому» механизму, как во время эксплуатации, так и во время постоянного обогрева. Получено эмпирическое уравнение описывающее влияние технологических параметров на образование оксидов азота в период постоянного обогрева.*

**Ключевые слова:** коксовая батарея, математическое моделирование, отопительный простенок, горение газов, оксиды азота, электрохимический газоанализатор.

*Розроблена математична модель, що описує взаємозв'язки хімічної кінетики і термодинаміки процесів, що протікають в опалювальному простінку при обігріві коксових печей. Модель дозволяє оцінити кількість оксидів азоту, що утворюються, по «термічному» механізму, як під час експлуатації, так і під час постійного обігріву. Отримано емпіричне рівняння впливу технологічних параметрів на утворення оксидів азоту в період постійного обігріву.*

**Ключові слова:** коксова батарея, математичне моделювання, опалювальний простінок, горіння газів оксиди азоту електрохімічний газоаналізатор.

### Введение

Химические, физические и термодинамические процессы обретают наглядность, когда исследователям удается раскрыть существующие взаимосвязи путем их математического описания или математического моделирования.

### Основная часть

Разработка математической модели осуществлялась при следующих допущениях:

1. Рассматривается стадийное горение горючих компонентов коксового газа – процесс диффузии для двух движущихся газовых потоков (отопительный газ и воздух) с учетом равновесного протекания химических реакций компонентов смеси. Допускается, что к отдельным компонентам, а также к газовой смеси в целом применимо уравнение состояния идеального газа. Принимается, что для расчета параметров смеси можно с большей степенью точности использовать зависимости индивидуальных энтальпий от температуры [1].

2. Горение газов происходит по цепной реакции и для сжигания определенного количества газа горючие компоненты необходимо перемешать с кислородом воздуха, которое в вертикале осуществляется путем молекулярной диффузии при ламинарном потоке.

УХИН в работах по исследованию динамики горения было предложено следующее упрощенное уравнение процесса диффузии для двух движущихся газовых потоков [2]:

$$\frac{dc}{dz} = k(c - c'), \quad (1)$$

где  $c$  – концентрация компонентов в одном из потоков;  
 $c'$  – концентрация того же компонента в другом потоке;  
 $z$  – расстояние по оси движения от места входа потоков;

<sup>1</sup> Под постоянным обогревом в данной статье подразумевается период эксплуатации новой коксовой батареи непосредственно перед началом загрузки шихтой камер коксования.

$k = 0,1-0,12$  – коэффициент, зависящий от расстояния между осями обоих потоков, скорости движения, степени турбулентности потоков, температуры и др.

Изменение температуры пламени по мере сгорания газа может быть с достаточной точностью рассчитано по данным теплового баланса горения единицы объема отопительного газа. Температура пламени (газовой смеси) на любом  $i$ -м участке вертикала определяется по формуле:

$$t_i = (q_0 + \Delta q_{i1} - \Delta q_{i2}) / c_{i,}$$

где  $t_i$  – температура пламени (газовоздушной смеси) на  $i$ -м участке вертикала, °С;

$q_0$  – первоначальное теплосодержание отопительного газа и окислителя (воздуха), поступающего в обогревательный простенок, Дж/м<sup>3</sup>;

$$q_0 = q_z + q_e = (C_z + W_z \cdot C_{H_2O}) \cdot t_z + V_e \cdot (C_e + W_e \cdot C_{H_2O}) \cdot t_e,$$

где  $C_z$ ,  $C_e$  – истинная теплоемкость газа и воздуха, поступающих в обогревательный простенок.

$\Delta q_{i1}$  – количество тепла, выделившегося при сгорании отопительного газа до прохождения  $i$ -го участка вертикала включительно, Дж/м<sup>3</sup>;

$\Delta q_{i2}$  – количество тепла, отобранного от продуктов горения на  $i$ -м участке вертикала включительно. Представляет собой сумму тепла на диссоциацию, излучение, конвекцию. В конечном счете определяется интенсивностью поглощения тепла в камеру коксования, кДж/м<sup>3</sup>;

$c_i$  – теплоемкость смеси отопительного газа, воздуха и продуктов частичного сгорания газа на  $i$ -м участке вертикала, кДж/(м<sup>3</sup>·°С).

Истинная теплоемкость смеси отопительного газа, воздуха и образовавшихся продуктов горения на  $i$ -м участке вертикала определяется по формуле:

$$C = H_2 \cdot C_{H_2} + N_2 \cdot C_{N_2} + CO \cdot C_{CO} + CO_2 \cdot C_{CO_2} + CH_4 \cdot C_{CH_4} + C_m H_n \cdot C_{C_m H_n} + H_2O \cdot C_{H_2O} + O_2 \cdot C_{O_2},$$

где  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_m H_n$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  – доля соответствующего компонента в газовоздушной смеси (об.);

$C_{H_2}$ ,  $C_{N_2}$ ,  $C_{CO}$ ,  $C_{CO_2}$ ,  $C_{CH_4}$ ,  $C_{C_m H_n}$ ,  $C_{H_2O}$ ,  $C_{O_2}$  – истинные теплоемкости компонентов газовоздушной смеси при данной температуре на  $i$ -м участке вертикала, кДж/(м<sup>3</sup>·°С).

Для расчета горения газа в вертикалах коксовых печей за величину изменения концентрации реагирующих компонентов  $c_i$  логично принимать концентрацию кислорода на различных уровнях по высоте вертикала над воздушными косыми ходами. В потоке газа кислорода почти нет; в этом потоке содержатся в основном лишь горючие компоненты, для горения которых необходим кислород. Потребность в кислороде, расходуемом на сжигание горючих компонентов газа, выражаемая в процентах от объема газа, в уравнении (1) рассматривалась условно как отрицательная величина  $c'$ . Начальными условиями для этого дифференциального уравнения являются:

– концентрация кислорода в воздухе, поступающем на сгорание газа:  $c_0 = 21$  %;

– стехиометрическая потребность в кислороде для сжигания горючих компонентов, % от объема газа:

$$-c'_0 = 0,5 \cdot (CO + H_2) + 2CH_4 + 3,23C_m H_n - O_2,$$

где  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_m H_n$ ,  $O_2$  – содержание соответствующих компонентов в газе, % об.;

0,5; 2; 3,23 – стехиометрические коэффициенты при кислороде в уравнениях химических реакций сжигания 1 моля соответствующего компонента.

Интегрирование этого дифференциального уравнения (1) с записанными выше начальными условиями приводит к равенству:

$$c = \frac{(V \cdot 21 + c'_0) + (21 - c'_0) \cdot e^{-k(V+1)z}}{V + 1},$$

где  $k = 0,1-0,12$  – коэффициент, зависящий от расстояния между осями обоих потоков, скорости движения, степени турбулентности потоков, температуры и др.

$V$  – практическое количество воздуха, расходуемого для горения,  $\text{м}^3/\text{м}^3$  газа.

Теплотворная способность отопительного газа приведенного состава определяется по формуле,  $\text{кДж}/\text{м}^3$ :

$$Q = H_2 \cdot 10802,5 + CH_4 \cdot 35882,6 + CO \cdot 12644,7 + C_m H_n \cdot 155672,7.$$

Величина  $\eta$  остаточной теплотворной способности отопительного газа в любом сечении вертикала (в процентах) к исходной с учетом пропорциональности к количеству кислорода, необходимого для дожигания, равна:

$$\eta = (c'/c_0') \cdot 100.$$

Рассчитываемый таким образом процесс (т. е. процесс стадийного выгорания горючих компонентов) позволяет вычислить величину  $\Delta q_i$  для различных по высоте  $i$ -х участков вертикала,  $\text{кДж}$ :

$$\Delta q_i = Q \cdot (1 - \eta).$$

В тоже время, протекание процесса горения, сопровождающееся повышением температуры реакционной смеси, усиливает (ускоряет) параллельно протекающие процессы диссоциации продуктов горения (трехатомные газы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ ), что снижает температуру пламени. Однако, лучеиспускательная способность газового потока внутри обогревательного простенка к стенам камеры зависит от количества этих же компонентов в газовом потоке. Значит концентрация образующихся  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  по мере выгорания отопительного газа также будет различна для каждого рассчитываемого элементарного участка вертикала.

Для определения тепла, расходуемого на термическую диссоциацию молекул диоксида углерода и паров воды используется формула,  $\text{кДж}$ :

$$Q_{\text{дисс}} = [CO_2] \cdot G_{CO_2} \cdot \beta_{CO_2} + [H_2O] \cdot G_{H_2O} \cdot \beta_{H_2O},$$

где  $G_{CO_2}, G_{H_2O}$  – энергия диссоциации, затрачиваемая на реакцию диссоциации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{кДж}/\text{кг}$ ;

$[CO_2], [H_2O]$  – содержание диоксида углерода и паров воды на данном участке вертикала, г;

$\beta_{CO_2}, \beta_{H_2O}$  – степень диссоциации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при данной температуре на  $i$ -м участке факела. Данные о равновесных концентрациях диссоциации для углекислоты  $\text{CO}_2$  и паров воды  $\text{H}_2\text{O}$  взяты из источника [3].

Для определения общей лучеиспускательной способности газового потока внутри отопительного канала, который содержит углекислоту ( $\text{CO}_2$ ) и пары воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ), используется формула,  $\text{кДж}$ :

$$Q_{\text{л}} = \frac{C}{4,96} \cdot \left\{ \Phi_1 (K_1 - K'_1) \left( 1 - \frac{1 - e^{-16c}}{16c} \right) + \Phi_2 (K_2 - K'_2) \left( 1 - \frac{1 - e^{-1800c}}{1800c} \right) + \right. \\ \left. + \Phi_3 (K_3 - K'_3) \left( 1 - \frac{1 - e^{-80c}}{80c} \right) + \Phi_4 (W_1 - W'_1) \left( 1 - \frac{1 - e^{-8c}}{20c} \right) + \right. \\ \left. + \Phi_5 (W_2 - W'_2) \left[ 1 - \frac{0,66}{5c} (1 - e^{-5c}) - \frac{0,34}{22c} (e^{-5c} - e^{-27c}) \right] + \Phi_6 (W_3 - W'_3) \left( 1 - \frac{1 - e^{-45c}}{45c} \right) \right\},$$

где  $C$  – коэффициент лучеиспускания, для динаса  $C = 4,96 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{K}^4)$ ;

$$c = \frac{[CO_2] \cdot h}{100} \text{ или } c = \frac{[H_2O] \cdot h}{100},$$

где  $[CO_2]$ ,  $[H_2O]$  – содержание углекислоты и паров воды в газовом потоке, %.

$h$  – толщина газового потока при определении тепла от лучеиспускания на стену камеры коксования,  $h = 0,41$  м;

$\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4, \Phi_5, \Phi_6$  – коэффициенты, зависящие от величины  $c$  и формы излучающего газообразного тела. При вытянутых по длине плоскостях (в каналах и параллелепипедах)  $\Phi_1 - \Phi_6 = 1,0 - 1,1$ . При значениях  $c < 0,01$   $\Phi_1, \Phi_4$  – то же значение;  $\Phi_2, \Phi_5 = 0,64$ ;  $\Phi_3, \Phi_6 = 0,45^5$ .

$K_1, K_2, K_3$  – тепло лучеиспускания отдельных потоков бесконечно толстого слоя  $CO_2$  на стенки, Дж/м<sup>2</sup>·час;

$K'_1, K'_2, K'_3$  – тепло лучеиспускания от стенки к потоку газа, Дж/м<sup>2</sup>·час;

$W_1, W_2, W_3$  – тепло лучеиспускания отдельных потоков бесконечно толстого слоя паров воды на стенки, Дж/м<sup>2</sup>·час;

$W'_1, W'_2, W'_3$  – тепло лучеиспускания от стенки к потоку водяных паров, Дж/м<sup>2</sup>·час.

Количество тепла, отдаваемого в отопительном простенке на стены коксования продуктами горения 1 м<sup>3</sup> отопительного газа по формуле

$$q = \frac{Q_{\text{л}} H}{n},$$

где  $Q_{\text{л}}$  – общая лучеиспускательная способности газового потока внутри отопительного канала;

$H$  – поверхность нагрева;

$n$  – количество м<sup>3</sup> дымовых газов в час в данной печи (на данном участке вертикала).

Температура пламени для каждого участка вертикала определяется по формуле:

$$T = \frac{Q_{\text{вн}} - (q + Q_{\text{дисс}})}{V \cdot \rho}, \quad (2)$$

где  $V$  – объем газо-воздушной смеси (сумма объемов воздуха, подаваемого отопительного газа и образующихся дымовых газов), м<sup>3</sup>;

$\rho$  – истинная теплоемкость газо-воздушной смеси при данной температуре на данном участке вертикала.

Таким образом, можно рассчитать изменение температуры пламени по высоте отопительного канала. Значение  $q_0$  для первого по ходу газа воздушной смеси участка вертикала определяют как суммарную энтальпию газа и воздуха на входе в вертикал, отнесенную на 1 м<sup>3</sup> газа.

Полученная из уравнения (2) путем расчета температура пламени использовалась для определения количества «термических» оксидов азота, образующихся на  $i$ -ом участке вертикала высотой  $\Delta l$  с использованием данных [3] о равновесном образовании оксидов азота по уравнению



при получаемых температурах, причем кислород брался по остаточному принципу, т. к. расходуется в первую очередь на горючие компоненты газа.

При этом в зоне реакции при высоких температурах образуется атомарный кислород, следовательно, можно представить следующий механизм образования «термических» оксидов азота:



При этом атомарный кислород образуется в значительном количестве в промежуточных стадиях горения углеводородов и оксида углерода. В (4,5)  $K_1, K_2, K_3, K_4$  – константы скорости прямых и обратных реакций. Условия равновесия реакций имеют вид:

$$K_{P1} = \frac{C_{(NO)}C_{(N)}}{C_{(N_2)}C_{(O)}} = \frac{K_1}{K_3}; \quad K_{P2} = \frac{C_{(NO)}C_{(O)}}{C_{(O_2)}C_{(N)}} = \frac{K_2}{K_4};$$

$$K_P^2 = K_{P1} \cdot K_{P1} = \frac{K_1K_2}{K_3K_4} = \frac{C_{(NO)}^2}{C_{(N_2)}C_{(O_2)}} = \frac{64}{3} \exp\left(-\frac{180 \cdot 10^6}{RT}\right),$$

где  $K_{P1}, K_{P2}, K_P$  – константы равновесия реакций и процесса в целом (скобки у индексов концентраций означают, что рассматриваются равновесные значения).

Кинетика рассматриваемых реакций определяется следующими уравнениями:

$$\frac{dC_{NO}}{dT} = K_1C_O C_{N_2} + K_2C_N C_{O_2} - K_3C_{NO}C_N - K_4C_{NO}C_O, \quad (6)$$

$$\frac{dC_O}{dT} = -\frac{dC_N}{dT} = -K_1C_O C_{N_2} + K_2C_N C_{O_2} + K_3C_{NO}C_N - K_4C_{NO}C_O. \quad (7)$$

Так как скорость изменения концентрации атомарного кислорода и атомарного азота намного меньше, чем скорость изменения концентрации оксида азота, т. е.  $\frac{dC_O}{dT} = -\frac{dC_N}{dT} \ll \frac{dC_{NO}}{dT}$ , то можно считать, что  $\frac{dC_O}{dT} = -\frac{dC_N}{dT} \approx 0$ . Тогда из уравнения (7) получим

$$C_N = \frac{C_O}{K_2C_{O_2} + K_3C_{NO}} (K_1C_{N_2} + K_4C_{NO}). \quad (8)$$

В случае, если азот топлива, выделяющийся при его термическом разложении, определяет развитие приведенных выше цепных реакций, выражая в (8)  $C_O$  через  $C_N$  и решая (6), получаем выражение для зависимости концентрации «топливных» NO от времени и температуры. Поскольку в систему обогрева подают коксовый или доменный газ, практически не имеющие азотсодержащих компонентов, справедливо утверждение, что  $K_2C_{O_2} \gg K_3C_{NO}$ . В этом случае образование NO по прямой реакции (5) превышает исчезновение NO по обратной реакции (4), и поэтому считая концентрацию атомарного кислорода равновесной  $\frac{dC_O}{dT} = 0$ , получим

$$\frac{dC_{NO}}{dT} = \frac{2K_O K_1}{\sqrt{C_{O_2}}} \cdot \frac{C_{(NO)}^2 - C_{NO}^2}{K^2}, \quad (9)$$

где  $K_O$  – константа равновесия реакции диссоциации молекулы  $O_2$ :

$$O_2 \leftrightarrow 2O, \quad C_O = K_O \sqrt{C_{O_2}}, \text{ откуда}$$

$$C_{(NO)} = K_P \sqrt{C_{N_2} C_O}. \quad (10)$$

Для определения количества образующихся оксидов азота по термическому механизму используется формула, мг/м<sup>3</sup>:

$$NO_x = 1,34[O_2] \cdot (3 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,0508T + 22,408),$$

где  $[O_2]$  – содержание кислорода на  $i$ -м участке вертикала, % (об.).

Расчет по изложенной методике выполнен при помощи программы автоматизированного расчета для отопительного коксового газа следующего состава (% об.):  $\text{CO}_2 - 2,3$ ;  $\text{O}_2 - 0,9$ ;  $\text{C}_m\text{H}_n - 2,4$ ;  $\text{CO} - 6,0$ ;  $\text{CH}_4 - 24,8$ ;  $\text{H}_2 - 59,9$ ;  $\text{N}_2 - 3,7$ . Коэффициент избытка воздуха  $\alpha = 1,25$ , нижняя теплотворная способность отопительного газа приведенного состава  $Q_n = 18\,590 \text{ кДж/м}^3$ ,  $t_{\text{кв}} = 1280 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Такой последовательный расчет проводился для каждого следующего элементарного участка по высоте вертикала вплоть до полного выгорания отопительного газа (на  $100 \text{ м}^3$ ).

$l, \text{ м}$	$c, \%$	$\eta$	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_m\text{H}_n$	объем
0	21,0	100	59,5	452	119,69	6	2,4	26,5	0,1	3,2	669,6
0,6	17,13	76,96	45,8	452	97,62	4,6	11,4	20,4	27,5	2,5	662,0
1,4	13,27	54,0	32,1	452	75,63	3,2	20,3	14,3	54,8	1,7	654,4
2,6	9,44	31,19	18,6	452	53,80	1,9	29,2	8,3	81,9	1,0	646,8
3,8	7,12	17,4	10,4	452	40,60	1,0	34,5	4,6	98,3	0,6	642,2
5,0	5,72	9,35	5,4	452	32,61	0,5	37,8	2,4	108,2	0,3	639,5
6,8	4,58	—	—	452	26,13	—	40,4	—	116,3	—	637,2

С целью проверки разработанной модели на адекватность, были проведены исследования на батарее в период постоянного обогрева. Данный выбор обеспечивал выполнение следующего условия – теплосъем в камеру отсутствует, поскольку нет загрузки и отбор тепла происходит только в регенераторах на нагрев насадки.

Отбор и анализ проб продуктов горения осуществлялся в режиме реального времени с использованием электрохимического газоанализатора ОКСИ-5М-3 из вертикалов нисходящего потока с помощью кварцевых трубок.

Рассчитанные значения «термических» оксидов азота приведены в таблице 1.

Оценку отклонения рассчитанного значения «термических» оксидов азота от определенного экспериментом осуществляли с учетом наличия «быстрых» и «топливных» оксидов азота в общем их количестве. Полученные [4] данные о ресурсе в продуктах сгорания быстрых и топливных  $\text{NO}_x$ , составляющем соответственно  $60 - 70$  и  $40 - 60 \text{ мг/м}^3$ , позволили оценить ресурс термических оксидов азота как уменьшенное на  $\sim 120 \text{ мг/м}^3$  экспериментально определенное значение общего их содержания. Полученные экспериментальные данные, а также рассчитанные значения «термических» оксидов азота и приведены в таблице 2.

Таблица 1

Рассчитанные значения «термических» оксидов азота  
во время эксплуатации косовой батареи

Высота от пода, м	Расчетная энтальпия газовой смеси, кДж	Тепло на диссоциацию и лучеиспускание, Дж	Остаточная энтальпия газовой смеси, Дж	Объем газовой смеси, $\text{м}^3$	Расчетная температура факела, $^\circ\text{C}$	Расчет $\text{NO}_x$ ( $\alpha=1$ ), $\text{мг/м}^3$	%
0	8694,1	0	8693746	6,7	824	20,2	5
0,6	12979,1	-140155	12763390	6,6	1216	50,5	12,7
1,4	17249,6	1100687	15674461	6,5	1502	93,3	23,4
2,6	21488,5	3969381	16807495	6,5	1620	90,9	22,8
3,8	24053,3	6632627	16708994	6,4	1616	68,4	17,1
5,0	25605,1	8831522	16061881	6,4	1557	47,6	11,9
6,8	26863,5	10952681	14843320	6,4	1441	27,9	7,1
$\Sigma$						398,8	100



Таблица 2

Рассчитанные значения «термических» оксидов азота и экспериментальные данные, полученные при проведении исследований на ОАО «Авдеевский КХЗ»

Вертикал	Темп. пода вертикала, °С	$\alpha$	Содержание $\text{NO}_x$ , мг/м <sup>3</sup> при $\alpha = 1$			Отклонение, %
			замер	Расчет терм $\text{NO}_x$		
				По модели	По замеру	
2	1110	3,60	816	709	696	1,83
3	1090	2,80	698	594	578	2,69
4	1100	2,56	704	560	584	-4,29
5	1110	3,30	761	681	641	5,87
6	1130	2,80	692	630	572	9,21
7	1130	2,56	680	581	560	3,61
8	1120	2,80	770	621	650	-4,67
9	1140	2,60	701	600	581	3,17
10	1150	2,88	798	663	678	-2,26
11	1170	3,30	978	751	858	-14,25
12	1165	3,21	950	732	830	-13,39
13	1150	3,23	886	704	766	-8,81
14	1140	3,13	851	693	731	-5,48
15	1140	3,88	874	771	754	2,20
16	1140	3,56	852	744	732	1,61
17	1130	2,98	803	660	683	-3,48
18	1120	2,80	702	621	582	6,28
19	1140	2,87	770	652	650	0,31
20	1150	3,00	786	684	666	2,63
21	1140	3,08	774	686	654	4,66
22	1150	3,23	785	718	665	7,38
23	1135	3,00	796	668	676	-1,20
24	1140	3,88	920	771	800	-3,76
25	1130	3,50	816	725	696	4,00
26	1150	3,60	902	760	782	-2,89
27	1120	3,40	800	703	680	3,27
28	1110	3,20	803	670	683	-1,94
29	1070	4,20	731	690	611	11,45
<i>среднее</i>	<i>1134</i>	<i>3,12</i>	<i>802</i>	<i>679</i>	<i>682</i>	<i>4,88</i>

Обработка данных таблицы 2 позволила получить следующее эмпирическое уравнение [5]:

$$NO = 2,425 \cdot \sqrt{(3200 - 2670240 \cdot T^{-1})} \cdot (1275,4 - 1604 \cdot \alpha^{-1}) - 1155 \pm 65, \text{ мг/м}^3, \quad (12)$$

которое адекватно описывает влияние температуры пода вертикала и коэффициента избытка воздуха  $\alpha$  на образование оксидов азота в период постоянного обогрева. Несмотря на то, что она дает прекрасную сходимость с имеющимися данными использование уравнения (12) для определения прогнозного количества образования оксидов азота в этот период потребует дальнейшей проверки.

### Выводы

1. Разработана математическая модель, описывающая взаимосвязи химической кинетики и термодинамики процессов, протекающих в отопительном простенке при обогреве коксовых печей.

2. Показано, что при расчете образования оксидов азота по «термическому» механизму для условий обжига коксовых печей необходимо использовать кислород по остаточному принципу.

3. Раскрыт механизм интенсивного образования оксидов азота в период постоянного обжига. Установлена теплостатическая природа лимитирующей стадии окисления азота по «термическому» механизму. Это связано с отсутствием теплосъема из отопительного простенка во время постоянного обжига, что смещает равновесие реакции в сторону образования NOx вследствие ее эндотермической природы.

#### Список литературы

1. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика /М. Х. Карапетьянц – М: «Химия», 1975. – 584 с.
2. Вирозуб И. В. Тепловой режим коксовых печей. /И. В. Вирозуб, Б. И. Кустов – Харьков: Metallurgizdat, 1960. – 238 с.
3. Справочник химика. / [Под ред. Б.П. Никольского] Вт. изд. перераб. и доп. – М: Химия, 1964. – т. 3. – 1964. – 1008 с.
4. Фидчунов А. Л. О динамике образования разных видов оксидов азота в отопительной системе коксовой батареи. / Сборник трудов VI международной научно-практической конференции: «Экологические проблемы промышленных мегаполисов» // под ред. Д. А. Баранова, А. А. Минаева, В. М. Клевлеева, В. В. Бирюкова, Д. В. Зубова – М.: МГУИЭ, 2009. – 240 с.; ил.
5. Применение статистических методов при анализе влияния изменения угольной шихты на качество доменного кокса / [Н. В. Кучма, Е. С. Зоря, А. А. Журавский, Э. И. Торяник, С. В. Федорова, В. И. Безценный, М. А. Карпенко] // Углекислотный журнал. – 2003 – № 5–6. – С. 15–24.

#### ESTIMATION OF FORMATION OF THERMAL OXIDES OF NITROGEN AT HEATING OF COKE STOVES BY MATHEMATICAL DESIGN

A. L. FIDCHUNOV, A. A. ZHURAVSKIJ, Cand. Tech. Sci.

*A mathematical model, describing intercommunications of chemical kinetics and thermodynamics of processes, flowings in a heating pier at heating of coke stoves, is developed. A model allows to estimate the amount of appearing oxides of nitrogen on a «thermal» mechanism, both during exploitation and during the permanent heating. Empiric equalization is got describing influence of technological parameters on formation of oxides of nitrogen in the period of the permanent heating.*

**Keywords:** coke battery, mathematical design, heating pier, burning of gases, oxides of nitrogen, electrochemical gas analyzer.

*Поступила в редакцию 18.01 2010*